

B e s c h r e i b u n g

5 **Verwendung von Benzochinonen in Mitteln zur oxidativen Behandlung von Haaren sowie Verfahren zur dauerhaften Haarverformung und Mittel**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Benzochinonen in Mitteln
10 zur oxidativen Behandlung von Haaren, besonders in Mitteln zur Durchführung der
oxidativen Nachbehandlung bei der dauerhaften Haarverformung sowie ein
Verfahren zur dauerhaften Haarverformung.

Bei der reduktiven Veränderung von Keratinfasern wird das Haar zunächst mit
15 einem Verformungsmittel, welches eine Öffnung der Disulfidbindungen des
Haarkeratins bewirkt, behandelt und sodann in die gewünschte Form gebracht. Als
Verformungsmittel werden hierbei in der Regel keratinreduzierende Mercaptover-
bindungen, wie zum Beispiel Salze oder Ester von Mercaptocarbonsäuren, oder
Sulfite verwendet. Anschließend wird das Haar mit Wasser oder einem geeigneten
20 Zwischenbehandlungsmittel gespült. Sodann werden die reduzierten Haarfasern
mit einem Fixiermittel oxidativ nachbehandelt. Hierbei werden Disulfidbindungen
innerhalb des Haarkeratins geschlossen, welche für die dauerhafte Haltbarkeit der
Haarverformung, insbesondere beim Wellen oder Glätten, maßgebend sind.

25 Bei Fixiermitteln auf der Basis von Hydrogenperoxid, Peroxidsalzen (Perborate,
persulfate etc.) oder Bromaten wird ein Teil der Disulfid- und Thiolgruppen des
Haarkeratins zu höheren Oxidationsstufen des Schwefels, insbesondere zu
Cysteinsäure aufoxidiert. Hierdurch wird das Haarkeratin irreversibel geschädigt. Im
Falle peroxidhaltiger Fixiermittel werden außerdem die Farbpigmente des Haares
30 (Melanine) partiell zerstört, was insbesondere bei asiatischem Haar mit einer
Aufhellung des Haares verbunden ist.

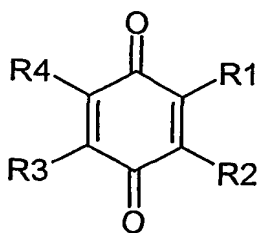
Die Verwendung von Derivaten des Benzochinons zur Geruchsverbesserung in Fixierungen ist in Kombination mit herkömmlichen Oxidationsmitteln (vorzugsweise Bromat) aus US-PS 4560554 (24.12.1985; Shiseido) bekannt. Durch die Verwendung von Hydrogenperoxid als Oxidationsmittel wird das Haar jedoch durch Überoxidation geschädigt und besonders dunkles Haar in unerwünschter Weise aufgehellt.

Es stellte sich daher die Aufgabe, die bei der oxidativen Haarbehandlung, insbesondere der dauerhaften Haarverformung, auftretenden Nachteile bezüglich Bleichwirkung und Cysteinsäurebildung zu vermeiden, ohne hierdurch die Haarstruktur zu beeinträchtigen.

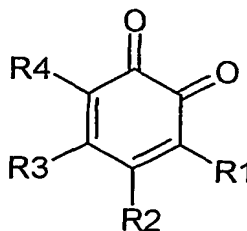
Es wurde gefunden, dass die gestellte Aufgabe in hervorragender Weise durch die Verwendung von Benzochinonen in einem Mittel zur oxidativen Haarbehandlung, insbesondere der Nachbehandlung (Fixierung) von zuvor reduktiv behandelten Haaren bei der dauerhaften Haarverformung, gemäß Anspruch 1 gelöst wird.

Unter Benzochinonen sollen p-Benzochinone sowie o-Benzochinone und deren wasserlösliche Derivate und Salze verstanden werden.

Für die erfindungsgemäße Verwendung besonders geeignet sind p-Benzochinone der Formel (I) und o-Benzochinone der Formel (II).



(I)



(II)

Es bedeuten R_1 , R_2 , R_3 , R_4 unabhängig voneinander -H, -C₁ bis C₄-Alkyl, -Phenyl, -OH, -OR', -NH₂, -NHR', -N(R')₂, -N⁺(R')₃, -COOH, -COOR', -COR' oder -SO₃H,

Halogen (F, Cl, Br, J) oder Pseudohalogen (SCN, CN) mit R' = C₁- bis C₄-Alkyl oder -Phenyl.

Besonders bevorzugt sind p-Benzochinone oder o-Benzochinone mit mindestens
5 einem Substituenten verschieden von Wasserstoff, wobei dann R₁, R₂, R₃, R₄ die Bedeutung -H, -N⁺(R')₃, -COOH, -COOR', -COR', -SO₃H, Halogen (F, Cl, Br, J) oder Pseudohalogen (SCN, CN) mit R' = C₁- bis C₄-Alkyl oder -Phenyl haben.

Geeignet sind auch p-Benzochinone oder o-Benzochinone mit mindestens einem
10 Substituenten verschieden von Wasserstoff, wobei R₁, R₂, R₃, R₄ die Bedeutung -H, -Alkyl, -Aryl, -OH, -OR', -NH₂, -NHR' oder -NR'₂ (R' = C₁- bis C₄-Alkyl oder -Phenyl) haben.

Ganz besonders bevorzugt sind wasserlösliche Benzochinon-Derivate mit ein bis
15 vier Hydroxylgruppen, wie 2-Hydroxy-1,4-benzochinon, 3-Hydroxy-1,2-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon, 3,4-Dihydroxy-1,2-benzochinon, Tetrahydroxy-1,4-benzochinon oder Tetrahydroxy-1,2-benzochinon.

Unter den Benzochinonen sind die o-Benzochinone, deren Derivate und deren
20 Salze besonders bevorzugt.

Die Benzochinone sollen im gebrauchsfertigen Mittel in einer Menge von 0,1 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt
25 1 bis 5 Gewichtsprozent, allein oder im Gemisch miteinander, verwendet werden.

Vorzugsweise ist das Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren frei von haarschädigenden Oxidationsmitteln, insbesondere von Wasserstoffperoxid, Peroxidsalzen oder Bromaten. Besonders bevorzugt sind die Benzochinone in dem
30 Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren als einziges Oxidationsmittel enthalten.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Mittels zur oxidativen Behandlung von Haaren liegt in einem Bereich von 1,5 bis 10, vorzugsweise 2,0 bis 8,0, besonders

bevorzugt 2,5 bis 7,5. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt mit mindestens einem Mittel zur pH-Einstellung, wie Basen, Säuren und Puffersubstanzen, insbesondere mit Ammoniak, Ammonium- oder Alkalihydroxiden, Ammonium- oder Alkalicarbonat, Ammonium- oder Alkalihydrogencarbonat, Citronensäure und deren Salzen (Citratpuffer), Phosphorsäure und deren Salzen (Phosphatpuffer) oder Ascorbinsäure und deren Salzen, wobei Alkali vorzugsweise Natrium oder Kalium bedeutet und die Salze vorzugsweise die Chloride, Carbonate, Sulfate oder Phosphate sind.

Das gebrauchsfertige Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren kann sowohl in Form einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Lösung oder einer Emulsion als auch in verdickter Form auf wässriger Basis, insbesondere als Creme, Gel oder Paste vorliegen. Vorzugsweise werden die Benzochinone, deren Derivate oder Salze in wässriger oder in wässrig-alkoholischer Lösung verwendet.

Neben den Benzochinonen, ihren Derivaten oder ihren Salzen oder deren Gemisch kann das gebrauchsfertige Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren noch Zusätze enthalten, wie sie in haarkosmetischen Zubereitungen üblich sind (vergleiche K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1989). Hierzu gehören Quell- und Penetrationsstoffe, wie zum Beispiel Harnstoff, 2-Pyrrolidon, 1-Methyl-2-pyrrolidon und Dipropylenglykolmonomethylether, sowie Säuerungsmittel beispielsweise aromatische Sulfonsäuren, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Pyro- oder Polyphosphorsäuren, saure Salze starker Säuren, Ascorbinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Benzoessäure, Salicylsäure, Zitronensäure, Gerbsäuren.

Weiterhin können in dem Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren Netzmittel und Emulgatoren aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen und amphoteren oder zwitterionischen oberflächenaktiven Agenzien enthalten sein. Geeignete oberflächenaktive Agenzien sind insbesondere

30

- a) anionische oberflächenaktive Agenzien, wie beispielsweise Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Alkanolaminsalze von Alkylsulfonaten, Alkylsulfaten und Alkylethersulfaten, wie zum Beispiel Natriumlaurylalkoholdiglykoethersulfat,

Natrium- oder Triethanolaminsalze von Alkylsulfaten mit 12 bis 18, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen, die Natrium- oder Triethanolaminsalze von Lauryl- oder Tetradecylethersulfaten, das Dinatriumsalz des Sulfosuccinhalbesters von Alkanolamiden, Seifen und Polyethercarbonsäuren;

5

b) nichtionische oberflächenaktive Agenzien, wie beispielsweise oxethylierte Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel mit bis zu 40 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol oxethylierter Lauryl-, Tetradecyl-, Cetyl- und Stearylalkohol, allein oder im Gemisch, oxethylierte Lanolinalkohole, oxethyliertes Lanolin, oxethylierte Alkylphenole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten im Molekül, Fettsäurealkanolamide sowie oxethylierte Sorbitanfettsäureester;

10

c) kationische oberflächenaktive Agenzien, wie beispielsweise Dilauryldimethylammoniumchlorid, Chloride oder Bromide von Alkyldimethylbenzylammoniumsalzen, Alkyltrimethylammoniumsalze, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Tetradecyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyridiniumchlorid, Alkylamidoethyltrimethylammoniumethersulfate, Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethyltrimethylaminoxide und

15

20

d) amphotere oder zwitterionische oberflächenaktive Agenzien wie beispielsweise Carboxylderivate des Imidazols, N-Alkyl- und N-Alkylamidobetaine, N-Alkylsulfobetaine, N-Alkylaminopropionate, Alkyldimethylcarboxymethylammoniumsalze mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie Fettsäurealkylamidobetaine, beispielsweise Fettsäureamidopropyldimethylaminoessigsäurebetain.

25

30

Selbstverständlich kann das Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren alle für derartige Mittel üblichen Zusatzstoffe, zum Beispiel Verdickungsmittel, wie

- beispielsweise Kaolin, Bentonit, Fettsäuren, höhere Fettalkohole, Stärke, Polyacrylsäure und deren Derivate, Cellulosederivate, Alginat, Vaseline oder Paraffinöl, ferner Farbstoffe, Trübungsmittel, wie zum Beispiel Polyethylenglykolester, oder Alkohole, wie beispielsweise Ethanol, Propanol und Isopropanol,
- 5 Lösungsvermittler, Puffersubstanzen, Parfümöle, haarkonditionierende oder haarpflegende Bestandteile, wie zum Beispiel Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure, Proteinderivate und -hydrolysate, Betain, Provitamine und Vitamine sowie Pflanzenextrakte enthalten.
- 10 Die Bestandteile der kosmetischen Zubereitung werden zur Herstellung der gebrauchsfertigen Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt. Beispielsweise werden Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von 0,2 bis 30 Gewichtsprozent, Alkohole in einer Konzentration von 1 bis 80 Gew.%, haarkonditionierende oder haarpflegende
- 15 Bestandteile in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gewichtsprozent bezogen auf das gebrauchsfertige Fixiermittel eingesetzt.
- Das verwendete Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren ist bevorzugt ein
- 20 Haardauerverformungsfixiermittel (nachfolgend "Fixiermittel" genannt) oder ein Oxidationshaarfärbemittel, wobei ersteres besonders bevorzugt ist.
- Die Verwendung des gebrauchsfertigen Mittels zur oxidativen Behandlung von Haaren erfolgt in einem Temperaturbereich von 10°C bis 60°C, vorzugsweise 20°C
- 25 bis 55°C, besonders bevorzugt 20°C bis 40°C. Die Einwirkungszeiten betragen von 1 bis 45 Minuten, vorzugsweise 2 bis 25 Minuten, besonders bevorzugt 3 bis 15 Minuten.
- Besonders bevorzugt weist das verwendete Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren einen pH-Wert in einem Bereich von 1,5 bis 10, vorzugsweise 2,0 bis 8,0,
- 30 besonders bevorzugt 2,5 bis 7,5 auf, enthält (A) 0,5 bis 10,0 Gew.% mindestens eines Benzochinons, dessen Derivats oder Salzes und (B) 0,01 bis 10 Gew.% mindestens eines Mittels zur pH-Einstellung wie zum Beispiel Ammoniak,

Ammonium- oder Alkalihydroxide, Ammonium- oder Alkalicarbonat, Ammonium- oder Alkalihydrogencarbonat, Citronensäure und deren Salze (Citratpuffer), Phosphorsäure und deren Salze (Phosphatpuffer) oder Ascorbinsäure und deren Salze, wobei Alkali vorzugsweise Natrium oder Kalium bedeutet und die Salze
5 vorzugsweise die Chloride, Carbonate, Sulfate oder Phosphate sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein o-Benzochinon, ausgewählt aus o-Benzochinon, dessen Derivaten oder Salzen,
10 enthält. Bevorzugt weist das o-Benzochinon die allgemeine Formel (II) auf. Ganz besonders bevorzugt ist das o-Benzochinonderivat ausgewählt aus 3-Hydroxy-1,2-benzochinon, 3,4-Dihydroxy-1,2-benzochinon und Tetrahydroxy-1,2-benzochinon.

Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Mittel zur oxidativen
15 Behandlung von Haaren einen pH-Wert in einem Bereich von 1,5 bis 10, vorzugsweise 2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 2,5 bis 7,5 auf und enthält (A) 0,5 bis 10,0 Gew.% o-Benzochinon, ausgewählt aus o-Benzochinon, dessen Derivaten oder Salzen und (B) 0,01 bis 10 Gew.% mindestens eines Mittels zur pH-Einstellung, insbesondere Ammoniak, Ammonium- oder Alkalihydroxid, Ammoni-
20 um- oder Alkalicarbonat, Ammonium- oder Alkalihydrogencarbonat, Citronensäure und deren Salze (Citratpuffer), Phosphorsäure und deren Salze (Phosphatpuffer) oder Ascorbinsäure und deren Salze, wobei Alkali vorzugsweise Natrium oder Kalium bedeutet und die Salze vorzugsweise die Chloride, Carbonate, Sulfate oder Phosphate sind.

25

Das erfindungsgemäße Mittel kann im übrigen die selben üblichen Zusatzstoffe in den selben Mengen enthalten, wie dies vorstehend für das bei der erfindungsgemäßen Verwendung beschriebene Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren angegeben ist.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur dauerhaften Haarverformung, bei dem man das Haar bevor und/oder nachdem man es in die gewünschte Form bringt mit einem keratinreduzierenden Verfor-

5 mungsmittel behandelt, gegebenenfalls spült, sodann mit einem Fixiermittel oxidativ nachbehandelt, gegebenenfalls spült, anschließend zur Frisur legt und sodann trocknet, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass für die oxidative Nachbehandlung das vorstehend beschriebene Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren als Fixiermittel verwendet wird. Die Spülung erfolgt vorzugsweise mit Wasser.

10 Bei einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Haar zunächst mit dem keratinreduzierenden Verformungsmittel behandelt, das Verformungsmittel nach der Einwirkungszeit ausgespült, anschließend wird das Haar mit dem vorstehend beschriebenen Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren auf der Basis der Benzochinone, deren Derivate oder Salze als Oxidationsmittel behandelt (vorfixiert) und sodann mit einem Fixiermittel auf der Basis von Hydrogenperoxid oder Bromat nachbehandelt (nachfixiert). Besonders vorteilhaft
15 weist das Fixiermittel für die Nachfixierung eine geringere Konzentration an Oxidationsmittel auf als für solche Mittel üblich; so beträgt vorzugsweise die Konzentration an Hydrogenperoxid nur 0,1 bis 1 Gew.% bzw. an Bromat nur 1 bis 5 Gew.%.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Haar gewaschen, mit einem Handtuch frottiert, gegebenenfalls mit einem Teil des keratinreduzierenden Verformungsmittels vorgefeuchtet, in einzelne Strähnen aufgeteilt und auf Wickler gewickelt. Der Durchmesser der Wickler beträgt hierbei, je nach dem ob eine Dauerwellung oder eine Entkräuselung der Haare gewünscht wird, entweder etwa
25 5 bis 13 Millimeter oder etwa 15 bis 35 Millimeter. Auf das gewickelte Haar wird anschließend eine für die dauerhafte Haarverformung ausreichende Menge eines Verformungsmittels aufgetragen. Die für die dauerhafte Haarverformung erforderliche Gesamtmenge des Verformungsmittels beträgt im allgemeinen etwa 80 bis 120 Gramm.

30

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Verformungsmittel enthalten übliche keratinreduzierende Verbindungen, wie zum Beispiel bestimmte Mercaptoverbindungen, insbesondere Thioglykolsäure oder deren Salze,

Thiomilchsäure oder deren Salze, Cystein, Cysteamin sowie Salze oder Ester von Mercaptocarbonsäuren. Diese Verformungsmittel enthalten die keratinreduzierenden Verbindungen in den für derartige Mittel üblichen Mengen, beispielsweise die Ammoniumsalze der Thioglykol- oder Thiomilchsäure in einer Menge von etwa 2
5 bis 12 Gewichtsprozent. Der pH-Wert dieser Verformungsmittel beträgt im allgemeinen etwa 7 bis 11, wobei die Einstellung des pH-Wertes vorzugsweise mit Ammoniak, Monoethanolamin, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat erfolgt. Bei sauer (zum Beispiel auf pH = 6,5 bis 6,9) eingestellten Verformungsmitteln werden vorzugsweise Ester von Mercaptocarbonsäuren, wie
10 beispielsweise Monothioglykolsäureglykolester oder -glycerinester oder Sulfite, in einer Konzentration von etwa 2 bis 25 Gewichtsprozent verwendet.

Die Verformungsmittel können weiterhin alle für derartige Mittel üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Quell- und Penetrationsstoffe, Verdickungsmittel,
15 Netzmittel und Emulgatoren, Alkohole, Lösungsvermittler, Stabilisatoren, Farbstoffe, Parfümöle sowie haarkonditionierende oder haarpflegende Bestandteile, enthalten. Die vorstehend genannten Zusatzstoffe werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,2 bis 30 Gewichtsprozent, während die
20 Verdickungsmittel in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent in dem Verformungsmittel enthalten sein können.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Verformungsmittel kann sowohl in Form einer wässrigen Lösung oder Emulsion als auch in verdickter Form
25 auf wässriger Basis, insbesondere als Creme, Gel oder Paste, oder in Form eines Aerosolschaums vorliegen.

Nach einer für die dauerhafte Haarverformung ausreichenden Einwirkungszeit, welche je nach der Haarbeschaffenheit, dem pH-Wert und der Verformungswirksamkeit des Verformungsmittels sowie in Abhängigkeit von der Anwendungstemperatur etwa 5 bis 45 Minuten (5 bis 30 Minuten mit Wärmeeinwirkung; 20 bis 45
30 Minuten ohne Wärmeeinwirkung) beträgt, wird das Haar mit Wasser gespült und

sodann mit etwa 50 Gramm bis 350 Gramm, vorzugsweise 80 bis 200 Gramm des vorstehend beschriebenen gebrauchsfertigen Fixiermittels oxidativ nachbehandelt.

Nach einer Einwirkungszeit des Fixiermittels von 1 bis 45 Minuten, vorzugsweise 3 bis 25 Minuten, besonders bevorzugt 5 bis 15 Minuten, werden die Wickler entfernt und das abgewickelte Haar, nur falls erforderlich, nochmals mit dem Fixiermittel oxidativ nachbehandelt. Sodann wird das Haar, vorzugsweise mit Wasser, gespült, zur Frisur gelegt und getrocknet.

Das so behandelte Haar besitzt eine gleichmäßige und haltbare Umformung. Im Unterschied zu Haaren, die mit Peroxid fixiert wurden und die insbesondere auf japanischen Haaren eine deutlich feststellbare Farbverschiebung in Richtung rot und gelb aufweisen (Aufhellungsgrad), liegen die Werte bei der erfindungsgemäß verwendeten Fixierung im Bereich unbehandelter Haarsträhnen. Zudem liegt der Cysteinsäuregehalt des so behandelten Haares deutlich unter dem von Haar, das mit einem Fixiermittel auf Basis von Hydrogenperoxid oder Bromat behandelt wurde.

Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele seien zur genauen Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgeführt.

In diesen Beispielen wurde das Haar jeweils in folgender Weise reduktiv vorbehandelt:

Je 3 bis 4 unbehandelte und damit nicht vorgeschädigte Zählhaarsträhnen (bestehend entweder aus je 100 mittelbraunen, europäischen Haaren oder aus je 60 schwarzen, asiatischen Haaren jeweils mit einer Länge von genau 16,5 Zentimetern) wurden nass auf genormte Spiralwickler (Innendurchmesser: 3 Millimeter) aufgewickelt und nach dem Konditionieren im Exsikkator (Temperatur 20°C; Luftfeuchte: 99%) mit einer handelsüblichen Welllösung (Thioglykolsäuregehalt: 10 Gewichtsprozent; pH = 8,2) behandelt. Die Auftragemenge an Wellflüssig-

keit wurde über das Verhältnis 1 : 1,2 errechnet (1g Haar : 1,2 ml Wellflüssigkeit). Die Menge von 1,2 ml auf etwa 1 Gramm Haar entspricht einer Menge von 50 ml Welllösung pro Damenkopf mit einem Durchschnittsgewicht von ca. 30g Haar pro Kopf. Als Einwirkungszeit wurden 15 Minuten gewählt; die Einwirkungstemperatur
5 des Reduktionsmittels betrug 50 Grad Celsius.

Beispiel 1

Nach dem Ende der Einwirkungszeit wird die überschüssige Welllösung mit
10 Wasser ausgespült und sodann die folgende Fixierlösung aufgetragen:

1,00 g	p-Benzochinon
0,04 g	Phosphorsäure
ad 100,00 g	Wasser

Der pH-Wert des Mittels liegt bei 2,5.

15 Das Haar wird 10 Minuten lang bei 22 Grad Celsius fixiert und anschließend mit Wasser gespült. Sodann werden die Wickler entfernt und das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült. Schließlich wird das Haar zur Frisur gelegt und sodann getrocknet.

20 Das so behandelte Haar zeigt einen guten Allgemeinzustand, ist nicht aufgehellte und zeigt einen erhöhten Glanz.

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wird nach dem Ende der Einwirkungszeit die überschüssige
25 Welllösung mit Wasser ausgespült und sodann folgende Fixierlösung aufgetragen:

1,00 g	o-Benzochinon
0,02 g	Ammoniak, 25%-ige wässrige Lösung
ad 100,00 g	Wasser

Der pH-Wert des Mittels liegt bei 6.

Das Haar wird 10 Minuten lang bei 22 Grad Celsius fixiert und anschließend mit Wasser gespült. Sodann werden die Wickler entfernt und das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült. Schließlich wird das Haar zur Frisur gelegt und sodann getrocknet.

Das so behandelte Haar zeigt eine gute Umformung und Haltbarkeit, ist nicht aufgehellert und zeigt erhöhten Glanz.

Beispiel 3

Analog zu Beispiel 1 wird nach dem Ende der Einwirkungszeit die überschüssige Welllösung mit Wasser ausgespült und sodann folgende Fixierlösung aufgetragen:

1,00 g	2,5-Hydroxy-1,4-benzochinon
2,14 g	Ammoniak, 25%-ige wässrige Lösung
ad 100,00 g	Wasser

Der pH-Wert dieses Mittels liegt bei 6.

Das Haar wird 10 Minuten lang bei 22 Grad Celsius fixiert und anschließend mit Wasser gespült. Sodann werden die Wickler entfernt und das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült. Schließlich wird das Haar zur Frisur gelegt und sodann getrocknet.

Das so behandelte Haar zeigt eine gute Umformung und Haltbarkeit, ist nicht aufgehellert und zeigt erhöhten Glanz.

Beispiel 4

- Analog zu Beispiel 1 wird nach dem Ende der Einwirkungszeit die überschüssige
5 Weillösung mit Wasser ausgespült und sodann folgende Fixierlösung aufgetragen:

1,00 g	Tetrahydroxy-1,4-benzochinon
0,38 g	Ammoniak, 25%-ige wässrige Lösung
ad 100,00 g	Wasser

Der pH-Wert dieses Mittels liegt bei 6.

- 10 Das Haar wird 10 Minuten lang bei 22 Grad Celsius fixiert und anschließend mit Wasser gespült. Sodann werden die Wickler entfernt und das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült. Schließlich wird das Haar zur Frisur gelegt und sodann getrocknet.
- 15 Das so behandelte Haar zeigt eine gute Umformung und Haltbarkeit, ist nicht aufgehellt und zeigt erhöhten Glanz.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 5 1. Verwendung von Benzochinonen als einziges Oxidationsmittel in Mitteln zur oxidativen Behandlung von Haaren.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Benzochinon p-Benzochinon, o-Benzochinon oder deren wasserlösliche
10 Derivate oder Salze verwendet.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliches Benzochinonderivat Dihydroxy-benzochinon oder Tetrahydroxy-benzochinon verwendet.
15
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Benzochinonderivat 2-Hydroxy-1,4-benzochinon, 3-Hydroxy-1,2-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon 3,4-Dihydroxy-1,2-benzochinon, Tetrahydroxy-1,4-benzochinon oder Tetrahydroxy-1,2-benzochinon verwendet.
20
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Benzochinon, dessen Salz oder Derivat in einer Menge von 1 bis 5 Gewichtsprozent verwendet.
25
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das Benzochinon, dessen Derivat oder Salz bei einem pH-Wert von 2,5 bis 7,5 verwendet.
- 30 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren ein Haardauerderformungsfixiermittel ist.

8. Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein o-Benzochinon, ausgewählt aus o-Benzochinon, dessen Derivaten oder Salzen, enthält.
- 5 9. Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert in einem Bereich von 1,5 bis 10, aufweist und enthält:
(A) 0,5 bis 10,0 Gew.% mindestens eines o-Benzochinons, dessen Derivats oder dessen Salzes und
10 (B) 0,01 bis 10 Gew.% mindestens eines Mittels zur pH-Einstellung.
10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zur pH-Einstellung ausgewählt ist aus Ammoniak, Ammonium- oder Alkalihydroxid, Ammonium- oder Alkalicarbonat, Ammonium- oder Alkalihydrogencarbonat,
15 Citronensäure und deren Salzen, Phosphorsäure und deren Salzen oder Ascorbinsäure und deren Salzen, wobei Alkali Natrium oder Kalium bedeutet und die Salze die Chloride, Carbonate, Sulfate oder Phosphate sind.
11. Verfahren zur dauerhaften Haarverformung, bei dem man das Haar bevor
20 und/oder nachdem man es in die gewünschte Form bringt, mit einem keratin-reduzierenden Verformungsmittel behandelt, danach spült, sodann mit einem Fixiermittel oxidativ nachbehandelt und erneut spült, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fixiermittel ein Mittel nach Anspruch 8 verwendet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/09 A61K7/11 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 180 400 A (JUNINO ALEX ET AL) 19 January 1993 (1993-01-19) column 1, line 51 - line 55 column 1, line 63 - column 2, line 26 column 4, line 37 - line 65 column 6, line 21 - line 55 examples	1-6,8-10
X	DE 43 35 624 A (HENKEL KGAA) 14 June 1995 (1995-06-14) page 2, line 14 - line 15 page 2, line 28 - line 51 page 2, line 53 - line 57 page 3, line 55 - line 57 page 4, line 24 - line 25 examples	1-6
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 August 2004

Date of mailing of the international search report

23/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ruckebusch, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004465

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 275 626 A (GROLLIER JEAN F) 4 January 1994 (1994-01-04) column 1, line 63 - column 2, line 8 column 3, line 12 - line 28 column 4, line 17 - line 27	1-6
A	DE 196 17 486 A (WELLA AG) 29 January 1998 (1998-01-29) page 2, line 24 - line 56 page 3, line 57 - line 60 page 3, line 65 - page 2, line 1 examples	1-11
A	US 4 560 554 A (KAWADA EMIKO ET AL) 24 December 1985 (1985-12-24) cited in the application the whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/004465

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5180400	A	19-01-1993	FR 2662713 A1 AT 111346 T CA 2043362 A1 DE 69103962 D1 DE 69103962 T2 EP 0460996 A1 JP 5098584 A	06-12-1991 15-09-1994 30-11-1991 20-10-1994 09-02-1995 11-12-1991 20-04-1993
DE 4335624	A	14-06-1995	DE 4335624 A1	14-06-1995
US 5275626	A	04-01-1994	FR 2672211 A1 AT 125690 T CA 2060619 A1 DE 69203740 D1 DE 69203740 T2 EP 0498707 A1 ES 2075637 T3 JP 3383672 B2 JP 5058860 A	07-08-1992 15-08-1995 05-08-1992 07-09-1995 18-01-1996 12-08-1992 01-10-1995 04-03-2003 09-03-1993
DE 19617486	A	29-01-1998	DE 19617486 A1	29-01-1998
US 4560554	A	24-12-1985	JP 60064912 A CA 1229794 A1 DE 3433648 A1 FR 2551973 A1	13-04-1985 01-12-1987 28-03-1985 22-03-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004465

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/09 A61K7/11 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, EMBASE

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 180 400 A (JUNINO ALEX ET AL) 19. Januar 1993 (1993-01-19) Spalte 1, Zeile 51 - Zeile 55 Spalte 1, Zeile 63 - Spalte 2, Zeile 26 Spalte 4, Zeile 37 - Zeile 65 Spalte 6, Zeile 21 - Zeile 55 Beispiele	1-6, 8-10
X	DE 43 35 624 A (HENKEL KGAA) 14. Juni 1995 (1995-06-14) Seite 2, Zeile 14 - Zeile 15 Seite 2, Zeile 28 - Zeile 51 Seite 2, Zeile 53 - Zeile 57 Seite 3, Zeile 55 - Zeile 57 Seite 4, Zeile 24 - Zeile 25 Beispiele	1-6
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/08/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ruckebusch, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004465

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 275 626 A (GROLLIER JEAN F) 4. Januar 1994 (1994-01-04) Spalte 1, Zeile 63 - Spalte 2, Zeile 8 Spalte 3, Zeile 12 - Zeile 28 Spalte 4, Zeile 17 - Zeile 27	1-6
A	DE 196 17 486 A (WELLA AG) 29. Januar 1998 (1998-01-29) Seite 2, Zeile 24 - Zeile 56 Seite 3, Zeile 57 - Zeile 60 Seite 3, Zeile 65 - Seite 2, Zeile 1 Beispiele	1-11
A	US 4 560 554 A (KAWADA EMIKO ET AL) 24. Dezember 1985 (1985-12-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004465

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5180400	A	19-01-1993	FR 2662713 A1	06-12-1991
			AT 111346 T	15-09-1994
			CA 2043362 A1	30-11-1991
			DE 69103962 D1	20-10-1994
			DE 69103962 T2	09-02-1995
			EP 0460996 A1	11-12-1991
			JP 5098584 A	20-04-1993
DE 4335624	A	14-06-1995	DE 4335624 A1	14-06-1995
US 5275626	A	04-01-1994	FR 2672211 A1	07-08-1992
			AT 125690 T	15-08-1995
			CA 2060619 A1	05-08-1992
			DE 69203740 D1	07-09-1995
			DE 69203740 T2	18-01-1996
			EP 0498707 A1	12-08-1992
			ES 2075637 T3	01-10-1995
			JP 3383672 B2	04-03-2003
			JP 5058860 A	09-03-1993
DE 19617486	A	29-01-1998	DE 19617486 A1	29-01-1998
US 4560554	A	24-12-1985	JP 60064912 A	13-04-1985
			CA 1229794 A1	01-12-1987
			DE 3433648 A1	28-03-1985
			FR 2551973 A1	22-03-1985